

BH**Preparation of solid, pelletised fertiliser using liquid manure**

Patent number: DE19644613
Publication date: 1998-04-30
Inventor: GERSTNER ERWIN DR (DE); WEISFLOG ECKHARD
DR (DE); DEMMICH JOERG DR ING (DE);
LEIMKOETTER DIETER (DE)
Applicant: GFR AUFBEREITUNG RESTSTOFFE (DE)
Classification:
- international: C05F3/00; C05G1/00
- european: C05F3/00, C05D3/02
Application number: DE19961044613 19961026
Priority number(s): DE19961044613 19961026

Abstract of DE19644613

Preparation of a solid, flowable (preferably pelletised) fertiliser comprises mixing liquid manure with the residue from combustion gas purification plants, along with a quantity of CaO/Ca(OH)₂. Ammonia released by the process is removed and collected. The amount of residue and manure used is regulated so that further drying of the mixture is not necessary.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 196 44 613 C 2**

⑤ Int. Cl. 7:
C 05 F 3/00
C 05 G 1/00

⑳ Aktenzeichen: 196 44 613.9-41
㉑ Anmeldetag: 26. 10. 1996
㉒ Offenlegungstag: 30. 4. 1998
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 30. 11. 2000

DE 196 44 613 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**

GFR Gesellschaft für die Aufbereitung und
Verwertung von Reststoffen mbH, 97080 Würzburg,
DE

⑦④ **Vertreter:**

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

⑦② **Erfinder:**

Demmich, Jörg, Dr.-Ing., 97084 Würzburg, DE;
Weißflog, Eckhard, Dr., 97234 Reichenberg, DE;
Gerstner, Erwin, Dr., 97318 Kitzingen, DE;
Leimkötter, Dieter, 97209 Veitshöchheim, DE

⑤⑥ **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:**

DE 39 13 883 C2
DE 41 19 504 A1
DE 37 11 356 A1
DD 1 44 703

JP 4-164885 (A) in Patents Abstracts of Japan
Vol.16/No.461, 1992;

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels unter Verwendung von Gülle**

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung eines festen, rieselfähigen,
vorzugsweise pelletisierten Düngemittels unter Verwen-
dung von Gülle und unter Verwendung von Rückständen
aus Rauchgasreinigungsanlagen mit einem Gehalt an
freiem $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, die so vermisch werden, daß freige-
setztes Ammoniak abgetrennt, aufgefangen und wieder-
verwendet wird, wobei die Mengen an Rückstand und
Gülle so aufeinander abgestimmt werden, daß eine zu-
sätzliche nachträgliche Trocknung nicht erforderlich ist,
dadurch gekennzeichnet, daß als Rückstände aus Rauch-
gasreinigungsanlagen Wirbelschichtaschen und Calcium-
sulfid enthaltende Rückstände aus Sprühabsorptionsanla-
gen, die trocken oder quasi-trocken arbeiten, eingesetzt
werden.

DE 196 44 613 C 2



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 196 44 613 C 2**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 05 F 3/00
C 05 G 1/00

⑳ Aktenzeichen: 196 44 613.9-41
㉔ Anmeldetag: 26. 10. 1996
㉕ Offenlegungstag: 30. 4. 1998
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 30. 11. 2000

DE 196 44 613 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**

GFR Gesellschaft für die Aufbereitung und
Verwertung von Reststoffen mbH, 97080 Würzburg,
DE

⑦④ **Vertreter:**

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

⑦② **Erfinder:**

Demmich, Jörg, Dr.-Ing., 97084 Würzburg, DE;
Weißflog, Eckhard, Dr., 97234 Reichenberg, DE;
Gerstner, Erwin, Dr., 97318 Kitzingen, DE;
Leimkötter, Dieter, 97209 Veitshöchheim, DE

⑤⑥ **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:**

DE 39 13 883 C2
DE 41 19 504 A1
DE 37 11 356 A1
DD 1 44 703

JP 4-164885 (A) in Patents Abstracts of Japan
Vol.16/No.461, 1992;

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels unter Verwendung von Gülle**

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung eines festen, rieselfähigen,
vorzugsweise pelletisierten Düngemittels unter Verwen-
dung von Gülle und unter Verwendung von Rückständen
aus Rauchgasreinigungsanlagen mit einem Gehalt an
freiem CaO/Ca(OH)₂, die so vermischt werden, daß freige-
setztes Ammoniak abgetrennt, aufgefangen und wieder-
verwendet wird, wobei die Mengen an Rückstand und
Gülle so aufeinander abgestimmt werden, daß eine zu-
sätzliche nachträgliche Trocknung nicht erforderlich ist,
dadurch gekennzeichnet, daß als Rückstände aus Rauch-
gasreinigungsanlagen Wirbelschichtaschen und Calcium-
sulfid enthaltende Rückstände aus Sprühabsorptionsanla-
gen, die trocken oder quasi-trocken arbeiten, eingesetzt
werden.

DE 196 44 613 C 2

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines festen, rieselfähigen, vorzugsweise pelletisierten Düngemittels unter Verwendung von Gülle.

Gülle ist ein Gemisch aus Kot und Harn, wobei man nach Zumischung von Wasser und gegebenenfalls von Einstreu von Dickgülle (bis 10% Trockensubstanz) oder Dünngülle (bis 5 Gew.-% Trockensubstanz), Schwemmist oder Flüssigmist spricht. Im Gegensatz zu Stallmist steht bei Gülle der größte Teil des Stickstoffs den Pflanzen unmittelbar zur Verfügung. Die wesentlichen, bei der Verwertung von Gülle als Düngemittel nutzbaren Pflanzennährstoffe sind Stickstoff- und Phosphorverbindungen. Stickstoff liegt insbesondere in Form von gelöstem Ammoniak und leicht löslichen Ammoniumsalzen (Ammoniumstickstoff), Nitraten (Nitratstickstoff) sowie als organisch gebundener Stickstoff in Form von Eiweißverbindungen, Harnstoff und Harnsäure vor. Rindergülle enthält am wenigsten, Hühnergülle am meisten Stickstoff und Schweinegülle liegt im Mittelbereich. Das gleiche gilt für den Phosphatgehalt der Gülle, während der Kaligehalt in Rindergülle am höchsten ist und in Schweinegülle am niedrigsten.

Nach dem Stand der Technik ist bereits in verschiedenster Weise Gülle zu Düngemitteln verarbeitet worden, wobei nach wie vor erhebliche Mengen von Gülle direkt auf landwirtschaftliche Flächen ausgetragen werden. Wegen der starken Geruchsbelästigung, insbesondere durch Ammoniak, Amine und Mercaptane einerseits und der strengen Vorschriften über den Zeitpunkt der Ausbringung von Gülle andererseits wird daher versucht, die Gülle zu modifizieren, zu stabilisieren und leichter austragbar zu machen, beispielsweise durch genau dosierte Mengen von Kalk und gegebenenfalls weiteren Produkten; vgl. DE 34 13 165 A1.

Die DE 39 13 657 A1 beschreibt ein Verfahren zur Verarbeitung von Rohgülle zu einem festen, rieselfähigen Produkt, bei dem die Rohgülle zunächst in einer Bioentgasungsanlage 1 bis 2 Wochen lang zur Entfernung von Kohlenwasserstoffgasen, schwefelhaltigen Gasen und stickstoffhaltigen Gasen entfaut wird, wobei sich ein nahezu geruchsloses, homogenes, kolloidiertes Produkt bildet. Dieses wird dann mit einem Calciummineralsalz vermischt, erhitzt und granuliert. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig und hat sich in der Praxis nicht bewährt.

Die EP 0 428 015 A2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels, bei welchem die Gülle mit einer sauren Substanz auf einen pH-Wert eingestellt wird, bei dem sich das Produkt entmischt, um dann daraus Düngemittel herzustellen, die praktisch noch alle wertvollen Komponenten der Gülle enthalten. Auch dieses Verfahren ist so aufwendig, daß es sich in der Praxis noch nicht hat durchsetzen können.

Die DE 41 31 296 A1 beschreibt ein Verfahren zur Aufbereitung von Gülle, bei welchem das in den Flüssigstoffen nicht gebundene und/oder gelöste Ammoniak durch Zusatz von Kohlendioxid und Gips in einen von den Pflanzen gut aufnehmbaren Stickstoffdünger überführt wird und als Kohlendioxidquelle vorzugsweise Stallluft genutzt wird. Die dabei entstehenden Restgase sollen thermisch, katalytisch oder mit Hilfe von brennbaren Gasen verbrannt werden. Auch hier handelt es sich um ein recht aufwendiges Verfahren, das sicherlich einer ständigen Kontrolle und Überwachung bedarf.

Die DE 37 11 356 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels aus Gülle, wobei diese mit Asche aus Kohlefeuerungsanlagen vermischt wird und wobei die in der Gülle enthaltenen Stickstoffverbindungen, insbesondere Nitrat, in der Mischung eingebunden werden.

Dieses Verfahren verlangt, daß das Gemisch längere Zeit aushärtet. Dieses ausgehärtete Gemisch soll dann granuliert, pelletisiert oder stückig gemacht werden. Zur besseren Bindung des Ammoniaks wird als Stickstoffbinder ein Zeolith zugegeben.

Ein ähnliches Verfahren wird beschrieben in der DE 36 24 988 A1, bei welchem zur Bindung des Ammoniakstickstoffs außer Kalksteinmehl Bentonit zugesetzt wird.

Die DE 39 16 597 A1 beschreibt ein Verfahren zur Beseitigung von Rückständen aus der Aufarbeitung von Rinder- und Schweinegülle, bei dem die Güllerrückstände als Inertisierungsmaterial und Material zur Reduktion von NO_x eingesetzt werden, indem diese mit Braunkohlenstaub oder Steinkohlenstaub vermischt sowie gegebenenfalls Kalk in Wirbelschicht- oder Rostfeuerung eingesetzt werden. Dieses Verfahren gestattet somit nicht mehr die Verwendung der Gülle als Düngemittel.

Ein weiteres aufwendiges Verfahren zur Aufbereitung von Gülle ist beschrieben in der DE 37 26 961 A1, bei welchem die Gülle zunächst gesiebt und die flüssige Phase durch Zugabe von Säure auf einen pH-Wert von kleiner als 7 eingestellt wird. Auch dieses Verfahren zielt somit darauf ab, den Ammoniakstickstoff als Ammoniumsalz im endgültigen Düngemittel zu verwerten.

Die DE 41 19 504 A1 beschreibt einen kombinierten mineralischorganischen Dünger, welcher in fester Zustandsform vorliegt und aus tierischen und/oder menschlichem Kot und/oder Harn einerseits sowie Gips andererseits besteht. Gips ist aber Kalziumsulfat und enthält normalerweise kein Kalziumsulfid.

Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, vor allem ein festes, rieselfähiges, vorzugsweise pelletisiertes Düngemittel unter Verwendung von Gülle zur Verfügung zu stellen, bei welchem zwar die meisten wertvollen Pflanzennährstoffe im Düngemittel verbleiben, jedoch der überwiegende Teil des Ammoniumstickstoffs ausgetrieben, abgetrennt und separat verwertet wird.

Diese Aufgabe wird gelöst durch das Verfahren gemäß Anspruch 1.

Der bei diesem Verfahren freigesetzte Ammoniak wird aufgefangen und vorzugsweise als technisches Ammoniakwasser für die Entstickung vorzugsweise von Kohlekraftwerken, thermischen Abfallbehandlungsanlagen oder Zementwerken verwertet. Das erfindungsgemäß hergestellte Düngemittel hingegen enthält nach wie vor den Nitratstickstoff sowie organisch gebundenen Stickstoff. Insbesondere enthält das erfindungsgemäß hergestellte Düngemittel darüber hinaus Phosphate, Schwefel, Kalium, Calcium und Magnesium.

Vor dem Hintergrund der zunehmenden Nitratbelastung von Grundwasser und Oberflächengewässern trägt die Erfindung zu einer Verringerung des Gesamtstickstoffeintrags aus Wirtschaftsdüngern durch die weitgehende Entfernung des Ammoniumstickstoffes bei. Der durch den Einsatz von Rückständen aus der Rauchgasreinigung im Endprodukt vorliegende Sulfat- und Sulfid-Schwefel verbessert die Stickstoffdünger-Aufnahme der Pflanzen und trägt damit zu einer besseren Nährstoffnutzung und dadurch zu einer geringeren Grund- und Oberflächenwasserbelastung bei. Die bei direkter Verwendung von Gülle auftretende Emission von phytotoxischem Ammoniakgas wird erfindungsgemäß verhindert. Möglicherweise in der Gülle enthaltene Krankheitskeime werden abgetötet. Die ursprünglich in der Gülle vorhandenen wasserlöslichen, daher leicht ausschwämmbaren Phosphate werden erfindungsgemäß in schwerer lösliche Calciumphosphate umgewandelt.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die sauren, geruchsbelästigenden Bestandteile neu-

tralisiert und gebunden werden und dadurch auch eine Bodenversauerung vermieden wird.

Ein weiterer Vorteil ist, daß die dabei entstehende Neutralisationswärme (bei der Verwendung von calciumhaltigen Stoffen zusätzlich auch Hydrationswärme) dazu beiträgt, den Ammoniak auszutreiben, so daß hierfür keine weitere Energie aufgewendet werden muß.

Als Rückstand aus Rauchgasreinigungsanlagen kommen in Frage Wirbelschichtaschen sowie die Rückstände aus Sprühabsorptionsanlagen, die trocken oder quasi-trocken arbeiten.

Diese Rückstände zeichnen sich dadurch aus, daß sie in der Regel höhere Gehalte an freiem Calciumoxid bzw. -hydroxid bei sehr niedrigen Schwermetallgehalten aufweisen. Darüber hinaus sind aus dem Rauchgas entfernte saure Verbindungen, wie SO_2 oder CO_2 , in Form von pflanzennutzbarem Calciumsulfat, -sulfid und -carbonat in den Rückständen enthalten. Gerade das gering wasserlösliche Calciumsulfid besitzt die positive Eigenschaft, Schwefel im Gegensatz zu leicht löslichen Sulfaten den Pflanzen verzögert zur Verfügung stellen zu können.

Insbesondere, wenn Rückstände aus den Rauchgasreinigungsanlagen nur geringe Mengen an freiem $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthalten, ist es erfindungsgemäß durchaus möglich, weitere kalkstämmige Abfälle zuzusetzen.

Für den Fall, daß die Gülle einen geringen Trockensubstanzgehalt besitzt, kann es insbesondere aus wirtschaftlichen Gründen sinnvoll sein, die Gülle zunächst mit einer solchen Teilmenge der genannten Rückstände und/oder Abfälle zu vermischen (Vorbehandlung), daß einerseits ebenfalls eine hinreichende Ammoniak Austreibung stattfindet, andererseits eine optimale mechanische Entwässerung gewährleistet ist, die nachgeschaltet ist. Die entwässerte Gülle wird mit einer weiteren Teilmenge der oben genannten Rückstände und/oder Abfälle vermischt und erfindungsgemäß zu Düngemittel verarbeitet. Die abgetrennte flüssige Phase läßt sich problemlos in der Landwirtschaft verwerten, da durch diese Vorbehandlung die bereits beschriebenen vorteilhaften Eigenschaften der Gülle ebenfalls erreicht werden. Durch diese Verfahrensweise lassen sich insbesondere bei der Verwertung von Gülle mit geringem Trockensubstanzgehalt die Aufbereitungskosten und die Menge an zuzuführenden weiteren Stoffen reduzieren.

Der Säuregehalt der Gülle ist nach der Neutralisierung nicht mehr in der Lage, SO_2 aus diesen Produkten freizusetzen und dadurch neue Probleme zu schaffen.

Für den Einsatz als Düngemittel ist es erfindungsgemäß notwendig, daß die Produkte nicht stauben, fest und rieselfähig sind. Dies schließt jedoch nicht aus, daß sie einen Restgehalt an Feuchtigkeit besitzen, der sogar den Zusammenhalt fördert und die Stabilität verbessert. Besonders bevorzugt sind pelletisierte Produkte, da diese auf praktisch allen üblichen Düngerstreumaschinen eingesetzt werden können.

Da bei richtiger Abstimmung der Mengenverhältnisse auf eine nachträgliche Trocknung der Produkte verzichtet werden kann, ist das Verfahren mit seinen unbestritten ökologischen Vorteilen auch energetisch und kostenmäßig sehr günstig und somit den bisher bekannten Verfahren deutlich überlegen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines festen, rieselfähigen, vorzugsweise pelletisierten Düngemittels unter Verwendung von Gülle und unter Verwendung von Rückständen aus Rauchgasreinigungsanlagen mit einem Gehalt an freiem $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, die so vermischt werden, daß freigesetztes Ammoniak abgetrennt, auf-

gefangen und wiederverwendet wird, wobei die Mengen an Rückstand und Gülle so aufeinander abgestimmt werden, daß eine zusätzliche nachträgliche Trocknung nicht erforderlich ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Rückstände aus Rauchgasreinigungsanlagen Wirbelschichtaschen und Calciumsulfid enthaltende Rückstände aus Sprühabsorptionsanlagen, die trocken oder quasi-trocken arbeiten, eingesetzt werden.
 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gülle zusätzlich andere kalkstämmige Abfälle zugesetzt werden.
 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gülle zunächst mit einer Teilmenge der genannten Rückstände und/oder Abfälle vermischt wird, anschließend mechanisch entwässert und die entwässerte Gülle mit einer weiteren Teilmenge der genannten Rückstände und/oder Abfälle vermischt wird.

- Leerseite -